

Fatty alcohol(s) prodn from natural fats and oils - by continuous hydrogenation using copper-zinc catalyst in multi-tube reactor

Patent Number : **DE4242466**

International patents classification : C07C-029/149 C07C-031/125 B01J-023/80 C07C-029/136 C07C-031/20 C07C-033/025

• **Abstract :**

DE4242466 A Fatty alcohols with 8-22C are prepd. by hydrogenating natural fats and oils in a continuous multi-tube reactor using an opt. calcined Cu-Zn catalyst at a H₂ press. of 200-280 bar, a reactor input temp. of 200-230 deg.C, esp. 210-230 deg.C and a reactor outlet temp. of 190-220 deg.C, esp. 205-215 deg.C.

The raw materials are natural oils and fats comprising triglyceride esters which may contain small amts. of partial glycerides and free fatty acids, such as palm oil, palm kernel oil, coconut oil, olive oil, sunflower oil, rapeseed oil, cottonseed oil, groundnut oil, linseed oil, coriander oil, soya oil, pork lard or beef fat.

The catalyst is prepd. by (a) treating an aq. soln. contg. soluble salts of Cu(II) and Zn(II) with an alkali metal carbonate to a pH of 6-10; (b) separating and drying the resulting ppt. of the basic carbonates of Cu(II) and Zn(II), (c) calcining the dried catalyst at 400-600 deg.C for 1-60 mins. and (d) forming the calcined catalyst into shaped pieces.

ADVANTAGE - Economical to carry out, does not require raw materials of high purity, uses relatively simple appts., gives high conversion of the triglyceride raw materials and good yields of the desired fatty alcohols, and has high selectivity to the formation of 1,2-propanediol as useful by-product. (Dwg.0/0)

US5364986 A (8-22C) Fatty alcohol is produced by contacting a triglyceride with H₂ using a copper-zinc catalyst as the only metallic components. Reactor has H₂-pressure 200-280 bars with entrance temp. 200-230 deg. C and exit temp. 190-220 deg. C.

Pref. catalyst is calcined. Triglyceride is a natural fat or oil, e.g, palm, palm kernel or coconut oil, etc.

• ADVANTAGE - High selectivity for formation of 1,2-propanediol as a sec. prods. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE4242466 A1 19940623 DW1994-26 C07C-029/149 5p * AP: 1992DE-4242466 19921216

US5364986 A 19941115 DW1994-45 C07C-031/125 4p

AP: 1993US-0150931 19931110

Priority n° : 1992DE-4242466 19921216

Covered countries : 2

Publications count : 2

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : DEMMERING G; FRIESENHAGEN L; HECK S

• **Accession codes :**

Accession N° : 1994-209360 [26]

Sec. Acc. n° CPI : C1994-095827

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A01-E14 D11-A E10-E04B E10-E04E4 E10-E04E5 J04-E01 N02-D N03-F

Derwent Classes : A41 D25 E17 J04

Compound Numbers : 9426-A4201-P

• **Update codes :**

Basic update code :1994-26

Equiv. update code :1994-45



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 42 466 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 42 466.6
㉑ Anmeldetag: 16. 12. 92
㉒ Offenlegungstag: 23. 6. 94

⑥ Int. Cl.⁵:
C 07 C 29/149
C 07 C 31/125
C 07 C 33/025
B 01 J 23/80
// B 01 F 17/02, 17/42,
B 01 J 8/08

DE 42 42 466 A 1

㉑ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉒ Erfinder:
Demmering, Günther, Dr., 5650 Solingen, DE; Heck,
Stephan, Dr., 5000 Köln, DE; Friesenhagen, Lothar,
4000 Düsseldorf, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholen

- ⑤⑦ Fettalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen lassen sich herstellen, indem man natürliche Fette und Öle in Gegenwart von gegebenenfalls calcinierten Kupfer-Zink-Katalysatoren bei
- a) einem Wasserstoffdruck von 200 bis 280 bar,
 - b) einer Reaktoreingangstemperatur von 200 bis 230°C und
 - c) einer Reaktoraustrittstemperatur von 180 bis 220°C
- in einem kontinuierlichen Rohrbündelreaktor hydriert. Der Vorteil des Verfahrens beruht in einer hohen Selektivität zur Bildung von 1,2-Propandiol als wertvollem Nebenprodukt.

DE 42 42 466 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 94 408 025/48

7/46

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholen, bei dem man natürliche Fette und Öle in einem Rohrbündelreaktor einer katalytischen Hochdruckhydrierung unterwirft.

Stand der Technik

Zur Herstellung von Fettalkoholen geht man üblicherweise von Fettsäuremethylestern aus, die in Gegenwart von heterogenen Cupferchrom-Spinellen, sogenannten Adkins-Katalysatoren, einer Hochdruckhydrierung unterworfen werden. Anstelle der Ester können auch Fettsäuren eingesetzt werden, was jedoch besondere Anforderungen an die Beständigkeit der Katalysatoren richtet.

Als eine besonders elegante Methode zur Herstellung von Fettalkoholen kann die Direkthydrierung der ihnen zugrundeliegenden natürlichen Fette und Öle angesehen werden. Ein derartiges Verfahren bietet auch Vorteile im Hinblick auf eine Verminderung des technischen Aufwands und einer Verbesserung der Rentabilität der Verfahren, da von Rohstoffen auf einem deutlich niedrigeren Veredlungsgrad ausgegangen werden kann und anstelle des bei der Umesterung von Fettsäuremethylestern entstehenden Glycerins 1,2-Propandiol als wertvolles Nebenprodukt gebildet wird.

Auch zur Direkthydrierung hat die Anmelderin bereits eine Reihe von Vorschlägen gemacht. Gemäß der Lehre der EP-A-0 230 971 können Fette in Füllkörpern enthaltenden Schachtreaktoren bei Temperaturen von 60 bis 260°C und Drücken von 0 bis 300 bar in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren hydriert werden, die auf unlöslichen Trägern fixiert sind.

Aus der EP-A-0 254 189 ist des weiteren ein Verfahren zur direkten katalytischen Hydrierung von Glyceridölen bekannt, bei dem als Katalysatoren Cupferchromite mit einem Gehalt an Barium eingesetzt werden.

In der EP-A-0 280 982 wird ferner vorgeschlagen, die Hydrierung von Triglyceriden in Gegenwart von calcinierten Cupferchromit-Kieselgel-Katalysatoren durchzuführen.

Aus der WO 92/04119 ist schließlich bekannt, daß sich für die Direkthydrierung von Fetten und Ölen auch gegebenenfalls calcinierte Cupfer-Mangan-Katalysatoren eignen.

Alle diese Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, daß als Koppelprodukt der Hydrierung nicht ausschließlich das wertvolle 1,2-Propandiol gebildet wird. Vielmehr fällt ein komplexes Gemisch an, welches Propandiole neben Propan, Propen, Propanolen und weiteren Stoffen als eine von vielen Komponenten enthält, so daß eine Isolierung aus ökonomischen Gründen außer Betracht liegt. Die Rentabilität der Verfahren zur direkten Hydrierung von natürlichen Fetten und Ölen ist damit entscheidend mit der Frage verbunden, mit welcher hoher Selektivität 1,2-Propandiol als Nebenprodukte gebildet wird.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein Verfahren zur Direkthydrierung von Triglyceriden zu entwickeln, daß sich durch eine besonders hohe Selektivität für die Bildung von 1,2-Propandiol als Nebenprodukt auszeichnet.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, bei dem man natürliche Fette und Öle in Gegenwart von gegebenenfalls calcinierten Cupfer-Zink-Katalysatoren bei

- a) einem Wasserstoffdruck von 200 bis 280 bar,
- b) einer Reaktoreingangstemperatur von 200 bis 230°C und
- c) einer Reaktoraustrittstemperatur von 190 bis 220°C in einem kontinuierlichen Rohrbündelreaktor hydriert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die Selektivität auf 1,2-Propandiol bei der Direkthydrierung von Triglyceriden deutlich verbessern läßt, wenn man mit Cupfer-Zink-Katalysatoren arbeitet und für eine möglichst rasche Wärmeabfuhr während der Reaktion Sorge trägt. Als besonders vorteilhaft hat es sich in diesem Zusammenhang erwiesen, eine Reaktoreingangstemperatur von 210 bis 230, und eine Reaktorausgangstemperatur von 205 bis 215°C einzustellen.

Ausgangsstoffe

Als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren kommen natürliche Fette und Öle in Betracht. Hierunter sind Triglyceride zu verstehen, die geringe Mengen an Partialglyceriden und gegebenenfalls freien Fettsäuren enthalten können. Typische Beispiele sind Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Korinaderöl, Sojaöl, Schweineschmalz und Rindertalg, die ganz oder überwiegend Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten. Selbstverständlich kommen als Einsatzstoffe auch entsprechend aufgebaute synthetische Triglyceride in Betracht. Die Iodzahl der Einsatzstoffe ist dabei in weitem Rahmen unkritisch, da der verwendete Katalysator die Absättigung von vorhandenen Doppelbindungen in der Fettkette sicherstellt.

Herstellung der Katalysatoren

Cupfer-Zink-Katalysatoren für die Herstellung von Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen durch Hydrierung von natürlichen Fetten und Ölen sind bekannt. Sie werden hergestellt, indem man

- a) wäßrige Lösungen enthaltend wasserlösliche Cupfer-(II)- und Zink-(II)-salze mit Alkalicarbonatverbindungen bis zu einem pH-Wert von 6 bis 10 versetzt,
- b) den entstandenen Niederschlag von basischem Cupfer-(II)- und Zink-(II)-carbonat abtrennt und trocknet,
- c) den getrockneten Katalysator bei Temperaturen von 400 bis 600°C über einen Zeitraum von 1 bis 60 min calciniert und
- d) anschließend den calcinierten Katalysator in stückige Form bringt.

Unter wasserlöslichen Cupfer-(II)- und Zink-(II)-salzen sind im Sinne der Erfindung die kristallwasserfreien oder -haltigen Sulfate, Nitrate und Halogenide zu verstehen. Bevorzugt ist der Einsatz von Cupfer-(II)-nitrat und Zink-(II)-nitrat, da sich das Anion nach der Fällung der Hydroxide besonders leicht auswaschen läßt. Die wäßrigen Lösungen können die wasserlöslichen Cupfer-(II)- und Zink-(II)-salze in molaren Verhältnissen von 1 : 10 bis 10 : 1 enthalten. Besonders aktive Katalysatoren werden erhalten, wenn man molare Verhältnisse von 1 : 2 bis 2 : 1, insbesondere 1 : 1 wählt.

Unter Alkalicarbonatverbindungen sind wäßrige 0,05 bis 50, vorzugsweise 25 bis 50 gew.-%ige Lösungen von Lithium, Kalium- oder insbesondere Natriumcarbonat beziehungsweise -hydrogencarbonat zu verstehen.

Zur weiteren Herstellung wird die wäßrige Lösung, enthaltend die Cupfer-(II)- und Zink-(II)-salze, bei 50 bis 90°C portionsweise mit der Alkaliverbindung versetzt, bis ein pH-Wert von mindestens 6 erreicht ist. Als optimal für die Fällung hat sich ein pH-Bereich von 8 bis 9 erwiesen. Das entstandene Gemisch von basischem Cupfer-(II)- und Zink-(II)-carbonat wird beispielsweise durch Filtration oder Zentrifugieren von der wäßrigen Lösung abgetrennt, gewaschen und getrocknet.

Im Anschluß an die Fällung kann der getrocknete Katalysator bei Temperaturen von 400 bis 600, vorzugsweise 450 bis 550°C über einen Zeitraum von 1 bis 60, vorzugsweise 5 bis 15 min geglüht werden. Hierbei werden die basischen Cupfer/Zinkcarbonate in unregelmäßige Kristallitbruchstücke überführt, die anschließend leicht verfestigt werden können. Alternativ ist es auch möglich, den Katalysator in an sich bekannter Weise durch Behandlung mit Wasserstoff unter reduktiven Bedingungen zu aktivieren.

Für die Verwendung des Katalysators im Rohrbündelreaktor muß dieser in eine stückige Form gebracht werden. Hierzu kann der Katalysator beispielsweise mit Hilfe einer Rundläufertablettenmaschine zu zylindrischen Tabletten oder über eine Schneckenpresse mit vorgesetzter Lochscheibe zu zylindrischen Extrudaten verpreßt werden.

Reaktoren

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Verwendung von Rohrbündelreaktoren, die gegenüber Schachtreaktoren den Vorteil einer größeren Oberfläche und damit eines erleichterten Wärmeaustauschs aufweisen. Als Kühlmedium, das im Gegenstrom-Prinzip geführt wird, ist Thermalöl bevorzugt. Naturgemäß nimmt die Oberfläche, an der ein Wärmeaustausch stattfinden kann, mit der Zahl der im Bündel enthaltenen Rohre zu. Als angemessen kann eine Zahl von 15 bis 70, vorzugsweise 25 bis 60 Rohren angesehen werden, deren optimale Länge 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 9 m und deren bevorzugter Innendurchmesser 3 bis 9, insbesondere 5 bis 7 cm betragen sollte.

Zur Steigerung der Selektivität auf 1,2-Propandiol ist es bei der Hydrierung der Fette und Öle erforderlich, den unteren Abschnitt des Rohrbündelreaktors so abzukühlen, daß das austretende Produkt eine Temperatur von 190 bis 220°C aufweist. Hierzu empfiehlt es sich, das Kühlmedium am Reaktorausgang mit einer Temperatur von 180 bis 200°C einzuspeisen. Die niedrige Eintrittstemperatur des Kühlmediums ermöglicht im Wechselspiel eine höhere Eingangstemperatur von 200 bis 230°C des zu hydrierenden Triglycerids, was ebenfalls im Hinblick auf eine höhere Selektivität auf 1,2-Propandiol vorteilhaft ist.

Die Abtrennung des 1,2-Propandiols von den Fettalkoholen kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Destillation erfolgen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Der im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erzielte Umsatz beträgt — bezogen auf Fettalkohol — 90 bis 95% der Theorie, während Selektivitäten auf 1,2-Propandiol von ca. 90% der Theorie erzielt werden. Die Fettalkohole können beispielsweise einer weiteren Derivatisierung zur Synthese von anionischen oder nichtionischen Tensiden, das 1,2-Propandiol als Komponente für die Herstellung von Polyestern eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

A) Herstellung des Katalysators

In einem beheizbaren Rührbehälter mit 450 l Nutzvolumen wurden 24,6 kg (102 mol) Cupfer-(II)-nitrat-trihydrat und 30,3 kg (102 mol) Zink-(II)-nitrat-hexahydrat in 204 l vollentsalztem Wasser gelöst. In einem zweiten

Behälter mit einem Nutzvolumen von 140 l wurden 43,1 kg (407 mol) 50 gew.-%ige Natriumcarb natlösung vorgelegt. Beide Lösungen wurden zunächst auf 70°C erwärmt und anschließend die Natriumcarb natlösung innerhalb von 30 min (Durchsatzgeschwindigkeit 110 l/h) in die Lösung der beiden Nitrate gepumpt, wobei ein Niederschlag bestehend aus den zweiwertigen basischen Carbonaten des Kupfers und Zinks gebildet wurde. Nach dem Abschluß der Fällung wurde das Präcipitat in seiner Mutterlauge bei 90°C 30 min nachgerührt, um eine homogene Korngrößenverteilung mit einem scharfen Maximum zu erreichen. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und mit vollentsalztem Wasser bis auf einen Restnitratgehalt von kleiner 50 ppm im Ablauf gewaschen. Der Filterkuchen wurde auf Hordenbleche aufgebracht und im Trockenschrank 12 h bei 120°C bis auf eine Restfeuchte unterhalb von 1 Gew.-% entwässert. Das basische Kupfer/Zinkcarbonat wurde als trockenes braunschwarzes Pulver erhalten. Das Pulver wurde gemahlen und anschließend in einem Drehrohrofen über einen Zeitraum $t = 8$ min und bei einer Temperatur T_c von 550°C an der Luft calciniert. Danach wurde das calcinierte Pulver in eine Rundläufertablettiermaschine überführt und dort zu Zylindern der Größe 4 x 4 mm verpreßt, die eine Durchschnittsbruchhärte von 4 bis 6 kp aufwiesen.

B) Durchführung der Hydrierversuche

Die Versuche wurden in einem V4A-Stahl-Rohrbündelreaktor mit 31 Rohren (Länge: 6 m, Innendurchmesser 6,5 cm) durchgeführt. Als Einsatzstoff diente raffiniertes Palmkernöl (Verseifungszahl: 244) folgenden Fettsäurezusammensetzung:

Capronsäure:	1 Gew.-%
Caprinsäure:	4 Gew.-%
Caprylsäure:	5 Gew.-%
Laurinsäure:	50 Gew.-%
Myristinsäure:	15 Gew.-%
Palmitinsäure:	7 Gew.-%
Stearinsäure:	2 Gew.-%
Ölsäure:	15 Gew.-%
Linolsäure:	1 Gew.-%

Der Durchsatz betrug 800 l/h, die Wasserstoff-Kreisgasmenge 200 Dm³/h. Für die Katalysatorschüttung wurden die Tabletten aus dem Herstellbeispiel A) verwendet. Als Kühlkreislaufmedium wurde Thermalöl eingesetzt. Der Wasserstoffdruck betrug 270 bar. Vor Beginn der Versuche wurde die Katalysatorschüttung im Wasserstoffstrom bei 215°C aktiviert.

Einzelheiten zur Versuchsdurchführung sowie zu den Kenndaten der Produkte sind Tab. 1 zu entnehmen.

Tabell 1

Direkthydrierung von raffiniertem Palmkernöl

Bsp.	T(Reaktor)		T(Kühl.m.)		VZ	<u>PD</u> %	<u>S</u> %
	<u>E</u> °C	<u>A</u> °C	<u>E</u> °C	<u>A</u> °C			
1	212	205	190	206	21,6	9,0	88,2
V1	215	223	215	230	0,6	1,7	16,7
V2	215	216	205	216	1,9	4,2	41,2

Legende: T(Reaktor) = Temperatur Reaktor
 T(Kühl.m.) = Temperatur Kühlmedium
 E = Eingang
 A = Ausgang
 VZ = Verseifungszahl Hydrierprodukt.
 PD = Ausbeute 1,2-Propandiol (Gew.-%)
 S = Selektivität bezogen auf
 1,2-Propandiol (% der Theorie)

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, bei dem man natürliche Fette und Öle in Gegenwart von gegebenenfalls calcinierten Cupfer-Zink-Katalysatoren bei
 - einem Wasserstoffdruck von 200 bis 280 bar,
 - einer Reaktoreingangstemperatur von 200 bis 230°C und
 - einer Reaktoraustrittstemperatur von 190 bis 220°C in einem kontinuierlichen Rohrbündelreaktor hydriert.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Reaktoreingangstemperatur von 210 bis 230°C einstellt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Reaktorausgangstemperatur von 205 bis 215°C einstellt.

- Leerseite -